

DERWENT-ACC-NO: 1992-311135

DERWENT-WEEK: 199238

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electron beam curing electroconductive paste - comprises
conductive powder and organic binder contg.
poly:hydroxy:styrene deriv. having electron beam curing
properties

PATENT-ASSIGNEE: KAO CORP[KAOS]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0341079 (November 30, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 04214778 A	August 5, 1992	N/A	018	C09D 005/24

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 04214778A	N/A	1990JP-0341079	November 30, 1990

INT-CL (IPC): C08F220/28, C08F222/02, C08F222/40, C08F299/00,
C08G059/40, C08G059/62, C08K003/08, C08L025/18, C09D005/24,
C09D007/12, C09D125/16, C09D125/18, C09D133/06, H01B001/20

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04214778A

BASIC-ABSTRACT:

A new conductive paste comprises a conductive powder and an organic binder. The organic binder contains a polyhydroxystyrene deriv. having electron beam-curing property of formula (I) (where m is at least 0; (but in the case of A = H, m = 0), n is at least 3; each of m and n is optional number until the weight-average molecular weight of the organic polymer of formula (I) is to 1,000-2,000,000; k is 0-2; but k, p and u represent the average value in the polymer. R1, R2, R3 = H, or 1-5C alkyl; A = H (but, in this case, X = electron beam-curing vinyl monomer); Y and Z are each -SO3M, -C(R5)(R4)-SO3M, -Y1, -CR4R5OR6, (where M: H, or alkaline metal, alkaline earth metal, or amines and the other organic cation; Y1, = halogen; Y2- = halogen ion, organic acid anion, inorganic acid anion and the other pair ion; R4-R8 are each opt. branched alkyl, alkyl deriv. aromatic gp, or H, and R6 and R7 may form a ring with N-group) or 1-18C alkyl group or aryl group).

USE/ADVANTAGE - The use of new conductive paste can easily economically form reliable and effective electromagnetic wave shield layers on the circuit substrate, and likewise, can form reliable wiring when it is used for wiring on the circuit substrate. The paste can be used for electrodes of electronic equipment parts and circuit parts. The use of polyhydroxystyrene for the conductive paste improves the adhesion of the paste to the Cu foil surface and the insulating layer. In an example, the conductive paste comprising 75 wt. pts. Cu-6 (dendrite copper powder; average particle size: 6.0 microns) as conductive powder, 22 wt. pts. No.1 polyhydroxystyrene (Mw = 2300) and 3 wt. pts. oleic acid as additive was printed by a screen printer on the glass-epoxy substrates having 40-50 microns thick organic insulating layer formed beforehand by screen printing, in the pattern of 2 mm width and 36 mm overall

length conductive coat, and after drying at 170 deg.C for 1 min. with a far-infrared dryer, the coat was irradiated with electron beam by the use of an electron beam irradiator (accelerating voltage of 250 KV, absorption dosage of 10 Mrad) and the cured coat was obtd. The conductive coat was tested for its electrical property and adhesive properties. As regards the adhesive properties, in both cases of the initial adhesion to copper foil and the insulating layer, it was both 100/100 as the cross-cut adhesion test result, and in the case of the humidifying test plus the soldering test, it was 100/100 as the result of the cross-cut adhesion test. (Soldering test condition: dipping the coat in the 260 deg.C solder for 10 sec.; Humidifying test condition; allowing the caot to stand at 60 deg.C, 95% RH for 100 hrs.)

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A23 A85 G02 L03 M13

CPI-CODES: A04-C; A08-M09A; A09-A03; A11-C02B; A12-E; G02-A05B; L03-A01A3;
L03-G; L03-H04E4; M13-D;

⑫ 公開特許公報(A) 平4-214778

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)8月5日

C 09 D	5/24	P Q W	7211-4 J
C 08 F	299/00	M R R	7442-4 J
C 08 G	59/40	N K E	8416-4 J
	59/62	N J N	8416-4 J
C 08 K	3/08		
C 08 L	25/18	L E K	9166-4 J
C 09 D	7/12	P S K	7211-4 J
		P S M	7211-4 J
	125/16	P F B	9166-4 J
	125/18		9166-4 J
	133/06	J D D	7242-4 J
H 01 B	1/20	A	7244-5 G ※

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全18頁)

⑭ 発明の名称 電子線硬化型導電性ペースト及び導電性塗膜

⑯ 特 願 平2-341079

⑰ 出 願 平2(1990)11月30日

⑱ 発 明 者 山 本 裕 三 和歌山県和歌山市梅原230-4
 ⑱ 発 明 者 米 田 康 洋 和歌山県和歌山市西浜1130 花王星和寮内
 ⑲ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

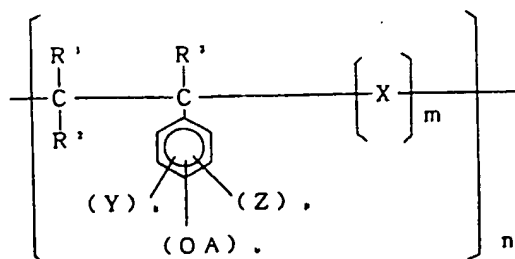
電子線硬化型導電性ペースト及び導電性塗膜

2. 特許請求の範囲

(1) 導電性粉末および有機バインダーを必須成分とする導電性ペーストにおいて、該有機バインダーが電子線硬化性を有するポリヒドロキシステレン誘導体を含有することを特徴とする導電性ペースト。

(2) 電子線硬化性を有するポリヒドロキシステレン誘導体が次の一般式(Ⅰ)で表される化合物であることを特徴とする請求項(1)記載の導電性ペースト。

一般式(Ⅰ)：

(式中、 $m \geq 0$ (但し、AがHの場合は $m >$

0)、 $n \geq 3$ で、それぞれ一般式(Ⅰ)の有機高分子の重量平均分子量が1,000 ~ 200 万になるまでの任意の数、

; $0 \leq k \leq 2$,; $0 \leq p \leq 2$,; $0 < u \leq 2$,

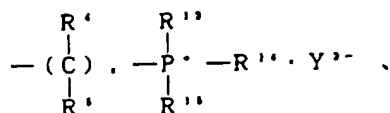
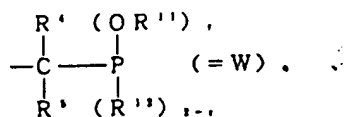
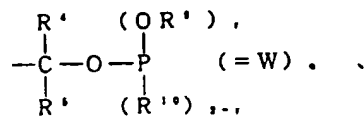
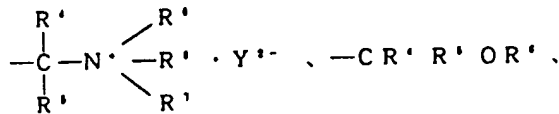
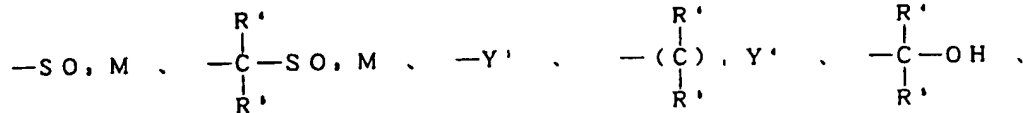
(但し、 k , p , u は重合体中の平均値を示す。)

; $R' \sim R'$ はH又は炭素数1~5のアルキル基、

; AはH (但し、この場合Xは電子線硬化性なビニル系単量体である)、または電子線硬化性な飽和もしくは不飽和の炭化水素、脂肪酸残基、またはエポキシ基を含有する飽和もしくは不飽和の炭化水素、

; Xは電子線硬化性のビニル系単量体を含む重合性のビニル系単量体、

; Y, Zは同種又は異種であり、かつ



又は炭素数1～18のアルキル基もしくはア
ル基から選ばれるものである(式中、

; MはH、アルカリ金属、アルカリ土類金
属又はアミン類などの有機カチオン

; Y', Y'' はハロゲン

; Y²⁻, Y²⁻はハロゲンイオン、有機酸ア
ニオン、無機酸アニオンなどの対イオン

; WはSまたはO

; R'～R'' は同種または異種であって直
鎖または分岐鎖アルキル基、アルキル誘
導体基、芳香族基、またはH、さらにR
'とR''はN基とで環を形成していても
かまわない。

; R'～R'''は同種または異種であって直
鎖または分岐鎖アルキル基、アルキル誘
導体基、芳香族基、またはH

; q, s, tは0又は1

; rは0, 1又は2を示す)

(3)(a) 電子線硬化性を有する有機化合物;

5～50重量%

(b) 導電性粉末; 50～95重量%

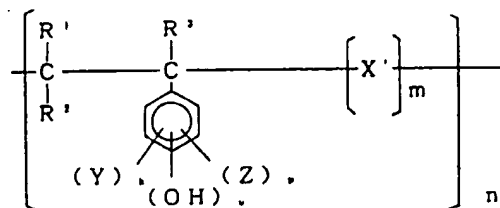
(c) 電子線硬化性を有しないポリヒドロキシスチ
レンおよび/またはその誘導体;

0.01～25重量%

を必須成分として含有することを特徴とする導
電性ペースト。

(4) 請求項(3)記載の(c)電子線硬化性を有しないポ
リヒドロキシスチレンおよび/またはその誘導
体が、次の一般式(II)で表される化合物であ
ることを特徴とする請求項(3)記載の導電性ペ
ースト。

一般式(II):



(式中、R', R'', R'', Y, Z, k, p,
u, m, nは前記に同じ。X'は重合性のビニ
ル系重合体を示す。)

(5) 請求項(3)記載の(a)電子線硬化性を有する有機
化合物が、一般式(I)で表されるポリヒドロ
キシスチレン誘導体、二重結合を有する多官能
アクリルモノマーおよび/またはそのポリマー、
エポキシ基含有モノマーおよび/またはそのポリ
マーであることを特徴とする請求項(3)または
(4)記載の導電性ペースト。

(6) 請求項(1)～(5)記載の導電性ペーストを基材上
に塗布または印刷後、硬化してなることを特徴
とする導電性塗膜。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は長期間にわたって密着性を維持したままで良好な導電性を有する電子線硬化可能な導電性ペースト、及び導電性塗膜に関する。より詳しくは、紙・フェノール樹脂基板やガラス・エポキシ樹脂基板などの回路基板上に、スクリーン印刷等で塗布後加熱硬化することにより、金属や絶縁層との優れた密着性を維持したままで、長期間にわたって良好な導電性を有するものであり、回路基板の電磁波ノイズ対策用もしくは回路基板の配線用の導体に適した電子線硬化可能な導電性ペースト、及び導電性塗膜に関するものである。

〔従来の技術〕

一般に導電性ペーストは、エポキシ樹脂、飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂等の有機バインダー（以下バインダーと略す）と導電性粉末及び溶剤とから基本的に構成されている。

この導電性ペーストは、従来から回路基板用の導体として用いられている。また最近では、ブリ

度で加熱硬化する必要がある。このペーストを硬化させるため、①多大のエネルギー、②加熱のための時間、③加熱装置設置のための大きな床面積を必要とし不経済であるばかりでなく、次に示すような大きな制約があった。すなわち、特開昭61-31454公報に、銅微粉末と熱硬化性バインダーとフェノール系化合物の組成物に関する技術が開示されているが、初期の導電性は発現するものの、高温長時間の加熱が必要であるため、合成樹脂系の基材に適用した場合、加熱によって基材が変形し、プリント配線板において後工程の部品搭載に支障をきたす。

それゆえに、紫外線、電子線などの活性エネルギー線の照射により室温またはそれに近い温度で導電性ペーストを硬化させる手法に期待が集っている。

しかしながら、紫外線による硬化は、紫外線に金属部分の透過能力がないため、かかる高濃度金属含有塗膜に適用することが難しい。一方、電子線による硬化は、硬化性には問題がないものの、

プリント回路基板の電磁波シールド材料として導電性ペーストを使用する試みも始まっている。即ち、この応用は基板上にアースパターンを含む回路パターンを有する導電層を形成してなる印刷配線基板において、前記基板の導電層が設けられた面のアースパターンの部分を除いて基板上に導電層を覆うように絶縁層が印刷され、前記基板の絶縁層を覆いアースパターンに接続するように導電性ペーストを印刷することにより、電磁波シールド層を形成させ、電磁波ノイズ対策用回路基板の導体として使用するものである（特開昭63-15497号や実開昭55-29276号）。

〔発明が解決しようとする課題〕

導電性ペーストの中でも特に導電性銅ペーストは高価な導電性銀ペーストに替わる導体として注目されている。

しかしながら、従来開発されてきている導電性銅ペーストはバインダーとして熱硬化性樹脂を用いている。このため適用に際して、この導電性銅ペーストを基材に塗布または印刷した後、高い温

熱硬化性樹脂を用いる場合よりも、低温かつ短時間で架橋が進むために、フィラーを導電性を充分に発揮するまでに配列させることが難しく、初期導電性を得ることに於いて極めて大きな困難性を有している。かつ電子線硬化反応は瞬時に硬化が進行するため塗膜中に内部応力が蓄積しやすく、このため基板表面とくに銅箔表面との密着性確保が極めて難しいという欠点を有していた。

例えば、特開昭57-187933、特開平2-182715号公報には、それぞれ電子線硬化タイプの導電性塗料による導電路形成方法、導電性組成物の例が示されている。これらのタイプは、金属粉として主に銀が使用されており、特に使用に際して、導電路間のマイグレーションや導電性樹脂組成物の絶縁基板に対する接着性不良や耐久性の悪さの問題があり、未だ実用に供されていない。

また特開平2-272071号公報には電子線硬化可能な導電性銅および／またはニッケルペーストが開示されているが、熱硬化型の銅ペーストに比べて導電性が約1ケタ低く、実用上大きな問題を残し

ていた。

本発明は、初期の導電性に優れ、基材とくに銅箔表面との密着性に優れた電子線硬化型導電性ペーストを提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

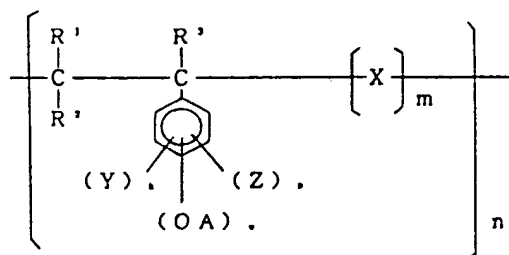
本発明はかかる現状に鑑みて、導電性ペーストの初期導電性の向上及び基板との密着性の改善を鋭意検討した結果、電子線硬化性を有するポリヒドロキシスチレン誘導体を電子線硬化性バインダーに用いるか、あるいは一般の電子線硬化性有機化合物に電子線硬化性を有しないポリヒドロキシスチレン誘導体をバインダー成分として配合すれば、金属表面及び有機絶縁層表面との親和性、反応性、導電性粉末の分散性付与が可能で上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の要旨は、

- (1) 導電性粉末および有機バインダーを必須成分とする導電性ペーストにおいて、該有機バインダーが電子硬化性を有するポリヒドロキシシス

本発明の導電性ペーストは電子線硬化性を有するポリヒドロキシスチレン誘導体を電子線硬化性バインダーに用いたもの、さらにそのような電子線硬化性を有するポリヒドロキシスチレン誘導体を含めて電子線硬化性を有する有機化合物に電子線硬化性を有しないポリヒドロキシスチレン誘導体をもバインダー成分として配合する二つの態様に係るものである。即ち、本発明においては、有機バインダー中に含有されるポリヒドロキシスチレン誘導体は、電子線硬化性を有するもの、又は有しないものが用いられる。

電子線硬化性を有するポリヒドロキシスチレン誘導体は、次の一般式 (I) で表される化合物である。



チレン誘導体を含むことを特徴とする導電性ペースト。

- (2)(a)電子線硬化性を有する有機化合物：

5~50重量%

(b)導電性粉末：50～95重量%

(c) 電子線硬化性を有しないポリヒドロキシスチレンおよび／またはその誘導体；

0.01~25重量%

を必須成分として含有することを特徴とする導電性ペースト、

- (3) 前記(1)及び(2)記載の導電性ペーストを基材上に塗布または印刷後、硬化してなることを特徴とする導電性塗膜、

に関する。

本発明によると、バインダー成分に利用するポリヒドロキシシスチレン誘導体を導入する置換基の種類及びその密度を調整することによって、金属表面に対する親和性、反応性を制御し、導電性粉末の分散性を高めるとともに、金属や絶縁層との密着性を高めることができる。

(式中、 $m \geq 0$ (但し、 A が H の場合は $m > 0$)、 $n \geq 3$ で、それぞれ一般式 (I) の有機高分子の重量平均分子量が 1,000 ~ 200 万になるまでの任意の数、

$$: 0 \leq k \leq 2.$$

$$; 0 \leq p \leq 2.$$

$$; 0 < u \leq 2.$$

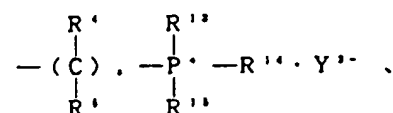
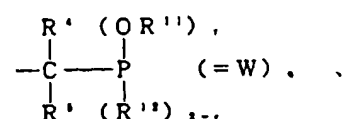
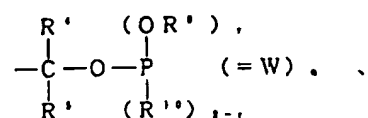
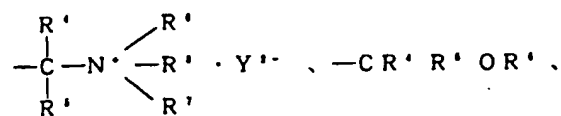
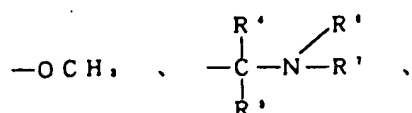
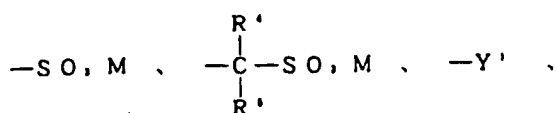
(但し、 k , p , u は重合体中の平均値を示す。)

: R' ~ R' はH又は炭素数1~5のアルキル基、

: AはH(但し、この場合Xは電子線硬化性なビニル系単量体である)、または電子線硬化性な飽和もしくは不飽和の炭化水素、脂肪酸残基、またはエポキシ基を含有する飽和もしくは不飽和の炭化水素、

；Xは電子線硬化性のビニル系単量体を含む重合性のビニル系単量体、

: Y, Zは同種又は異種であり、かつ



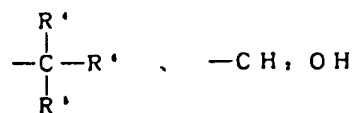
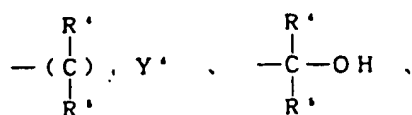
; $\text{R}' \sim \text{R}^{\text{II}}$ は同種または異種であって直鎖または分岐鎖アルキル基、アルキル誘導体基、芳香族基、またはH

; q, s, tは0又は1

; rは0, 1又は2を示す)

上記一般式(1)において、m, n, k, p, uはある一定の範囲の任意の数(実数)である。重合体を構成する単量体について考えるならば、k, pは当然整数であり、構成単位ブロックごとに考えるならば、mは整数であり、そして分子ごとに考えるならば、nは整数である。しかしながら重合体はその本質において、混合物であり、そして重合体の性質はその混合物の性質としてとらえる方が、その個々の構成単位を問題にするよりも適切である。従って、本発明において、m, n, k, p, uは重合体中の平均値として表示されるものである。

上記一般式(1)で表されるポリヒドロキシステレンおよび/または誘導体は、一般式(1)においてYまたはZで表されるような置換基を有す



又は炭素数1~18のアルキル基もしくはアリール基から選ばれるものである(式中、

; MはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアミン類などの有機カチオン

; Y' , Y^{II} はハロゲン

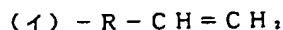
; Y^{2-} , Y^{3-} はハロゲンイオン、有機酸アニオン、無機酸アニオンなどの対イオン

; WはSまたはO

; $\text{R}' \sim \text{R}^{\text{II}}$ は同種または異種であって直鎖または分岐鎖アルキル基、アルキル誘導体基、芳香族基、またはH、さらに R' と R^{II} はN基とで環を形成していてもかまわない。

るかあるいは有しないところの、ヒドロキシステレン、ヒドロキシ- α -メチルステレン、あるいはヒドロキシ- α -エチルステレン等のヒドロキシステレン系単量体同士のみの共重合体、あるいはこれらのヒドロキシステレン系単量体と他の重合性のビニル系単量体(X)との共重合体であり得る。重合単位ヒドロキシステレン系単量体は、オルソ体、メタ体、バラ体あるいはこれらの混合物であってもよいが、バラ体あるいはメタ体が好ましい。

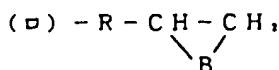
上記一般式(1)において、Aで表わされる電子線硬化性な飽和もしくは不飽和の炭化水素、脂肪酸残基またはエポキシ基を含有する飽和もしくは不飽和の炭化水素としては、以下のようなものが挙げられる。



ここでRは分岐もしくは直鎖の炭素数1~22の飽和または不飽和炭化水素である。

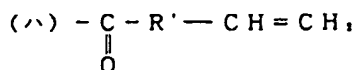
ビニル基のポリヒドロキシステレン誘導体への導入は、相当するハロゲン化アルキルを

用いるウィリアムソン反応により行うことができる。



ここでBはOまたはS、Rは前記に同じである。

エポキシ基、またはチラン基のポリヒドロキシステレン誘導体への導入は、相当するハロゲン化アルキルを用いるウィリアムソン反応により行うことができる。



ここでR'は分岐もしくは直鎖の炭素数1～22の飽和または不飽和炭化水素である。

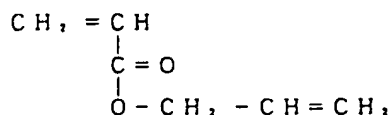
相当する脂肪酸残基のポリヒドロキシステレン誘導体への導入は、通常の塩基存在下、相当する酸塩化物または酸無水物と反応させることにより得ることができる。

このようなAの具体例としては好ましくは次のようなものが挙げられる。

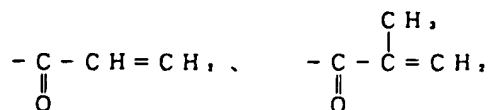
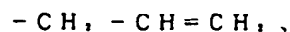
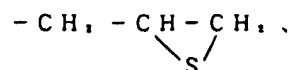
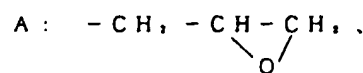
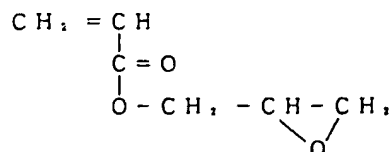
これらの化合物の具体例として、電子線硬化性の単量体としては例えばアリルアクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルスチレン、ビニルフェニルグリシジルエーテル、ビニルアクリレート、N-アリルアクリルアミド、アリルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンエポキシドが挙げられる。

これらの単量体のうち特に限定されるものではなく、いずれでも使用できるが具体的には、次のようなものが好適に使用される。

・アリルアクリレート



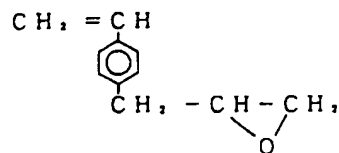
・グリシジルアクリレート



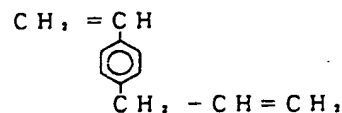
また、共重合体である場合の他のビニル系単量体(X)としては、電子線硬化性(不飽和結合もしくはエポキシ基)を有する重合性ビニル単量体、アニオン系、カチオン系等のイオン性単量体やノニオン性単量体、メタクリレート、ビニルエステル、ビニルエーテル、マレート、フマレート、 α -オレフィンなどの公知の化合物を挙げることができる。

但し、AがHの場合には、Xは電子線硬化性なビニル系単量体である。

・ビニルフェニルグリシジルエーテル



・アリルスチレン

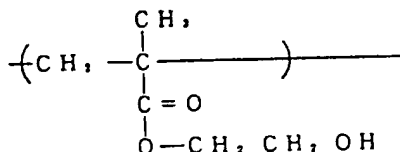
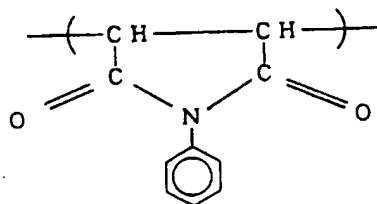
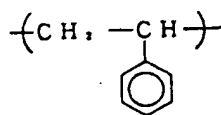
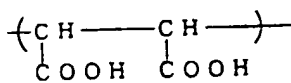
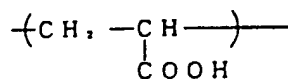


またAがHでない場合には、Xは電子線硬化性を有しない単量体でもよく、そのような電子線硬化性でない単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、又はそれらの無水物及びそのモノアルキルエステルやカルボキシエチルビニルエーテル、カルボキシプロピルビニルエーテル等の不飽和カルボン酸単量体、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、2-アクリルアミ

ド-2-メチルプロパンスルホン酸等の不飽和スルホン酸単量体、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、アクリル酸エチルホスフェート、メタクリル酸エチルホスフェート等の不飽和リン酸単量体、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイン酸イミド等の α 、 β -不飽和カルボン酸アミド、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、パーフルオロアルキルエチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-アミノエチルメタクリレート塩酸塩、ジメチルアミノエチルメタクリレート、メトキシメチルメタクリレート、クロルメチルメタクリレート、ジクロルトリアジニルアミノエチルメタクリレート、及びマレイン酸、フマル酸、イタコン酸のジエステル等、 α 、 β -不飽和カルボン酸のエステル、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、メトキシメチルアクリルアミドな

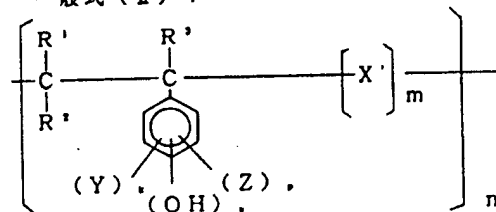
どの不飽和カルボン酸の置換アミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の α 、 β -不飽和カルボン酸のニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、クロル酢酸ビニルなどの外、ジビニルベンゼン等のジビニル化合物、ビニリデン化合物、スチレンに代表される芳香族ビニル化合物、ビニルピリジンやビニルピロリドンに代表される複素環ビニル化合物、ビニルケトン化合物、ビニルエーテル化合物、ビニルアミド化合物、エチレン、プロピレン等のモノオレフィン化合物、ブタジエン、イソブレン、クロプレン等の共役ジオレフィン化合物、並びにアリルアルコール、酢酸アリル等のアリル化合物、等で代表される単量体の群から選択される1種以上の単量体が使用される。

これらの単量体のうち特に限定されるものではなく、いずれでも使用できるが具体的には、次のようなものが好適に使用される。



次に、本発明において用いられる電子線硬化性を有しないポリヒドロキシスチレン誘導体は、一般式(II)で表されるものである。

一般式(II)：



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Y 、 Z 、 k 、 p 、 u 、 m 、 n は前記に同じ。 X' は重合性のビニル系重合体を示す。)

ここで、 X' は重合性のビニル系重合体を示すものであり、そのようなビニル系重合体としては前記の電子線硬化性を有しない単量体としての X と同様のものが挙げられる。

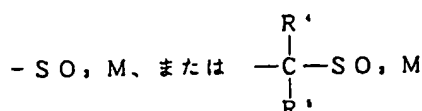
本発明においては、電子線硬化性を有する／又は有しないポリヒドロキシスチレン誘導体は、前記のようにヒドロキシスチレン系単量体同士のみで共重合でもよいが、他の重合性のビニル系単量体(X)又は(X')との共重合とする場合には、ヒドロキシスチレン系単量体／他のビニル系単量体(X)又は(X')の割合は、モル比で1/10

～20/1までが適当である。

ビニル系単量体(X)又は(X')の割合がヒドロキシステレン系単量体より10倍量(モル比)を超えるとヒドロキシステレンの効果が発揮されないで好ましくなく、ビニル系単量体(X)又は(X')の割合が1/20未満では、共重合させる効果が発揮されないで、あえてビニル系単量体(X)又は(X')と共重合させる必要はない。従って、本発明においてはこのようなビニル系単量体(X)又は(X')の個数は $m \geq 0$ である(但し、AがHの場合は $m > 0$ である)。

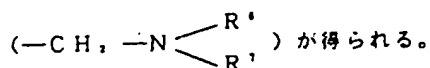
またヒドロキシステレン系単量体の置換基については、以下のようなものが挙げられる。

(イ)

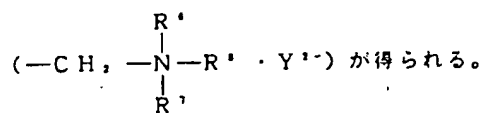


ここでMはアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、例えばLi, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba等が適当である。スルホン基の導入は発

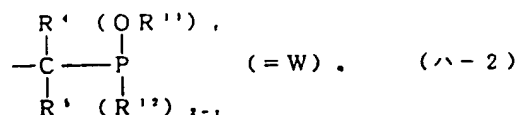
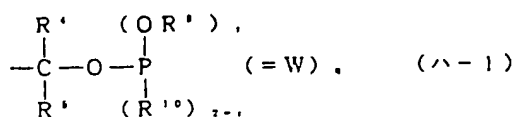
炭素数1～5の直鎖又は分岐鎖アルキル基で置換された芳香族基が挙げられる。上記第3級アミノ基の導入は、例えばジアルキルアミンとホルムアルデヒドとを用いるマンニッヒ反応により容易に



第4級アンモニウム塩基の導入は、例えば上記第3級アミノ化合物に対するハロゲン化アルキルによるメンシュトキン反応により容易に



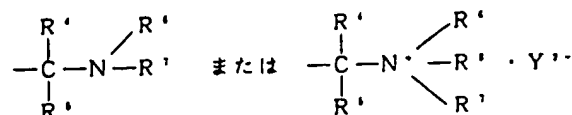
(ハ)



ここでR⁴、R⁵は前記に同じであり、R⁴～R¹²

は硫酸または無水硫酸などをスルホン化剤として用いる通常のスルホン化法により達成できる。

(ロ)



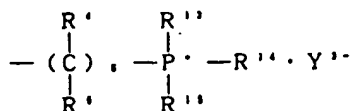
ここでR⁴～R⁶は同種または異種であって直鎖または分岐鎖アルキル基、アルキル誘導体基、芳香族基またはH、さらにR⁴とR⁵はN基とで環を形成していてもかまわない。また、Y¹⁻は、ハロゲンイオン、有機酸アニオン、無機酸アニオンなどの対イオンを示す。

ここで、直鎖または分岐鎖アルキル基としては、炭素数1～36のものが挙げられ、アルキル誘導体基としては、ヒドロキシアリル基、アミノアルキル基、ホスホアルキル基、メルカプトアルキル基等が挙げられ、芳香族基としては炭素数1～16の直鎖、分岐鎖アルキル基で置換されたベンジル基等が挙げられる。好ましくは、直鎖または分岐鎖アルキル基、ヒドロキシアリル基、あるいは

は同種または異種であって、直鎖または分岐鎖アルキル基、アルキル誘導体基、芳香族基、またはHを表わす。また、WはSまたはOであり、qは0又は1、rは0、1又は2を示す。ここで直鎖または分岐鎖アルキル基としては炭素数1～36のものが、アルキル誘導体基としてはヒドロキシアリル基、アミノアルキル基、メルカプトアルキル基、ホスホアルキル基等が挙げられ、芳香族基としては炭素数1～16の直鎖または分岐鎖アルキル基で置換されたフェニル基が挙げられる。好ましくは炭素数18の直鎖又は分岐鎖アルキル基、ヒドロキシアリル基、あるいは炭素数1～5の直鎖または分岐鎖アルキル基で置換された芳香族基が挙げられる。式(ハ-1)で表されるものは例えば特開昭53-71190号公報に開示されているように、ヒドロキシステレン系共重合体をメチロール化した後にリン酸またはリン酸エステル基導入体と反応させることによって得られる。式(ハ-2)で表されるヒドロキシステレン系共重合体は例えば特開昭53-47489号公報に開示されてい

るように、ヒドロキシステレン系共重合体をまずハロゲン化またはハロメチル化し、それに3価のリン化合物を反応（アルブゾフ反応）させ、ついでそれを熱転位させることによって得られる。

(二)



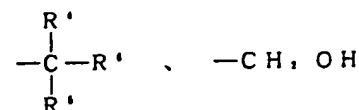
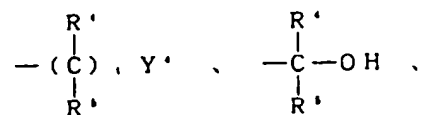
ここで R^4 、 R^5 は前記に同じであり、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{14} は同種または異種であって、直鎖または分岐鎖アルキル基、アルキル誘導体基、芳香族基、またはHを表わす。またSは0又は1を示す。また、 Y^{1-} はハロゲンイオン、有機酸アニオン、無機酸アニオンなどの対イオンを示す。

このホスホニウム基を含むヒドロキシステレン系共重合体の製造は例えば特開昭61-34444号公報に示されているように、ハロゲン化水素とホルムアルデヒドとを作用させて、ハロゲノメチル化（例えば $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 化）を行ない、次いで3価の亜リン酸エステル類を作用すれば容易に得られる。

またはポリヒドロキシステレン系誘導体はその重量平均分子量が1,000～200万の範囲に、好ましくは1,000～100万の範囲である。この理由は有機高分子の分子量が本発明の効果に影響を与え、分子量が1,000未満の低分子体では密着性の向上効果が得られにくく、反面分子量が200万を超えると良好な導電性が得られにくい。このようなものを得るには、一般式(I)で表される繰り返し単位は、通常 $n \geq 3$ である。

アミノ基、リン酸基、スルホン基等の極性基（水酸基、芳香環は含まない）は有機高分子の金属粉末との親和性、反応性を高める点で特に重要であり、その好ましい極性基密度の範囲は、分子量500単位当たり平均0.01～5個の間にある。極性基密度が0.01未満だと金属粉末との親和性が悪くて問題となり、5個を超えると得られるペーストの耐食性が低下して問題となるからである。導電性粉末の耐食性向上の点からはアミノ基系、メチロール基及びビリン系の極性基が好ましい。水酸基は金属粉末の耐食性向上及び絶縁層との密着性

(ホ)



ここで Y^1 、 Y^4 はハロゲンを、 R^4 、 R^5 、 R^6 は前記に同じ。 t は0又は1を示す。

(ヘ) その他に、炭素数1～18のアルキル基もしくはアリール基が挙げられる。

一般式(I)において、前記のヒドロキシステレン系単量体の置換基である Y 、Zの個数は重合体中の平均値で、 $0 \leq k \leq 2$ 、 $0 \leq p \leq 2$ であり、また、OHの個数は $0 < u \leq 2$ である。

本発明における有機バインダー成分として用いることのできるポリヒドロキシステレンおよび／

向上にとって重要であり、直接置換基としてついていた方が、またその数が多い方が効果がよく発揮されるので好ましい。上記の有機高分子の分子量、構成単位、極性基の種類と密度、主鎖の種類等の因子は本発明の導電性ペーストのバインダーにとって本質的役割を果たす重要な因子である。

本発明において、電子線硬化性を有する有機化合物としては前記の一般式(I)で表されるポリヒドロキシステレン誘導体が挙げられるが、その他の電子線硬化性を有する化合物としては、二重結合を有する多官能アクリルモノマーおよび／またはそのポリマー、エポキシ基含有モノマーおよび／またはそのポリマーが挙げられる。例えば、不飽和ポリエステル類、ポリエステルポリ(メタ)アクリレート類、エポキシポリ(メタ)アクリレート類、ポリウレタンポリ(メタ)アクリレート類、ポリオールポリ(メタ)アクリレート類、ポリオールポリ(メタ)アクリレート類、ポリエーテルポリ(メタ)アクリレート類、ジビニル化合物、エチレングリコールジ(メタ)アクリレー

ト、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2, 2'-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、ペンタエリトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメート、トリアリルシトレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルオルソフタレート、ジアリルクロレンジートあるいは、ビスフェノール型エポキシレジン等のエポキシ系樹脂など、あるいはこれらの混合物を必要に応じて用いることができる。

本発明におけるバインダーの配合割合は、溶剤を除く、全重量当たり5～50重量%、好ましくは10～40重量%、さらに好ましくは12～20重量%である。5重量%未満の場合はバインダーの絶対量

が不足して、得られる組成物の流動性が悪くなり、印刷性が低下すると共に、導電性の低下をまねく。バインダーの量が50重量%を超えると今度は逆に導電性粉末の絶対量が不足し、回路を形成するのに必要な導電性が得られない。

本発明において電子線硬化性を有する有機化合物の配合量は、通常5～50重量%であり、好ましくは10～40重量%、さらに好ましくは12～20重量%である。この場合の導電性粉末は通常50～95重量%が配合される。また、電子線硬化性を有しないポリヒドロキシスチレンおよび/またはその誘導体の配合量は、溶剤を除くペースト全重量に対して、0.01～25重量%、好ましくは0.1～15重量%、さらに好ましくは0.1～10重量%の範囲である。0.01重量%未満では配合効果が得られにくく、25重量%を超えると、電子線硬化性バインダーの硬化・収縮機能を阻害して、高い導電性が得られにくくなるからである。

(以下余白)

本発明においては金属キレート剤を添加剤として用いてもよい。金属キレート剤とは、金属イオンを選択吸着するものであり、金属イオンに配位してキレート化合物を作るものであれば特に限定されるものではなく、金属キレート剤として一般に使用されているものをそのまま用いることができる。例えば各種のアミン類としてo-アミノフェノールなどの芳香族アミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、などの脂肪族アミン、EDTA(エチレンジアミン四酢酸)、NTA(ニトリロ三酢酸)などのポリアミノカルボン酸類、ジビニルベンゼン/グリシジルメタクリレート/スチレン共重合体のようなグリシジルメタクリレート共重合体、ポリビニルアミンおよびビニルアミン/ビニルアルコール共重合体等の誘導体、o-ニトロフェノール樹脂、高分子エステルにヒドロキシルアミンを反応させて得られる高分子ヒドロキサム酸、コハク酸、酢酸、プロピオン酸、フミン酸アンモニウムなどのカルボン酸、クエン酸、グルコン酸、アスコルビン酸などのヒド

ロキシカルボン酸、サリチル酸、サリチルヒドロキシサム酸、N, N'-ビスサリチロイルヒドラジンなどのサリチル酸系化合物、アントラニル酸、トリプトファン、グルタミン酸、アルギニン等のアミノ酸、プロリン、ヒドロキシプロリン等のイミノ酸、ニコチン酸等のピリジンカルボン酸、ヒドラジン、フェニルヒドラジン等のヒドラジン類、一塩酸ヒドラジン、硫酸ヒドラジン等のヒドラジニウム塩、ラウリルメルカプタンなどが挙げられる。

本発明における金属キレート剤としては、前記のように特に限定されるものではないが、好ましくは本発明の導電性ペーストに用いる溶剤に溶けやすいものが用いられる。

金属キレート剤の添加量は通常0.01～5重量%、好ましくは0.05～2重量%、さらに好ましくは0.1～1重量%である。添加量が0.01重量%未満であると添加効果が充分でなく、5重量%を超えると密着性の低下、耐マイグレーション性の低下をまねくので好ましくない。

本発明の導電性ペーストには、導電性粉末の酸化防止又は分散性付与のため、飽和・不飽和脂肪酸又はその金属塩や高級脂肪族アミンの中から選ばれる1種又は2種以上の添加剤を用いてもよい。好ましい飽和脂肪酸としては、例えばパルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸などが挙げられ、好ましい不飽和脂肪酸としては、例えばオレイン酸、リノール酸などが挙げられる。それらの金属塩としては、例えばナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられる。また、不飽和脂肪酸を60%以上含有するような、例えば大豆油、ゴマ油、オリーブ油、サフラワー油などの植物油を用いることも可能である。添加量は導電性粉末100重量部に対して添加剤の総和が0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。0.1重量部未満の場合は添加効果がほとんど現れず、20重量部を超える場合は添加量に見合う分散性の向上が得られないばかりでなく、逆に得られる塗膜の導電性やその耐久性が低下してしまう。

また、本発明に用いられる高級脂肪族アミンは

剤としては、例えば亜リン酸、次亜リン酸などの無機系還元剤、及びヒドロキノン、カテコール類、アスコルビン類、ヒドラジン化合物、ホルマリン、水素化ホウ素化合物、還元糖類などの有機系無機系化合物などが挙げられる。

本発明においては還元剤を用いる場合、導電性粉末100重量部に対して一般に0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の割合で用いるのが好ましい。

本発明に用いる導電性粉末としては、銅粉末、鋳粉末、半田粉末、ニッケル粉末、アルミニウム粉末等の金属粉末、及び表面に上記金属の被膜層を有する粉末が挙げられる。その形態は樹枝状、フレーク状、球状、不定型のいずれの形態であっても良いが、平均粒子径は100 μm 以下であることが好ましく、1～30 μm 程度がより好ましい。30 μm を超えると導電性粉末の高密度充填が難しくなり、導電性が低下するとともに、印刷性が悪くなるからである。上記導電性粉末の使用形態としては単独又は混合系で使用できる。上記金属粉

アミノ基を有する有機化合物であれば何でも使用可能であり、他の置換基をもっているもよい。例えば、 α -オレフィンから導かれるヒドロキシル基をもったアミンであってもよい。しかし、導電性粉末と共に用いることの必要性から、例えば溶剤に溶けない固体のものなどは使用できない。好ましいものは炭素数8～22の高級脂肪族アミンである。

かかる高級アミンとしては、ステアリルアミン、パルミチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミンのような飽和モノアミン、オレイルアミンのような不飽和モノアミン、ステアレルプロピレンジアミン、オレイルプロピレンジアミンのようなジアミン等が挙げられる。

本発明においては高級脂肪族アミンは、導電性粉末100重量部に対してその総和が0.1～10重量部の割合で用いられるのが好ましい。

本発明の導電性ペーストには、導電性粉末の酸化防止のため、必要に応じて公知の還元剤を1種又は2種以上用いることができる。好ましい還元

剤の純度は高い方が好ましい。特に銅粉末については、回路基板の導体に用いられている銅箔又はめっき銅層の純度と一致するものが最も好ましい。

また、本発明におけるポリヒドロキシスチレンおよび／またはポリヒドロキシスチレン系誘導体の作用効果は金属銅粉末を用いた場合により顕著に発現されるので、本発明は導電性銅ペーストの製造にとって特に重要である。

導電性粉末の配合量は、硬化塗膜状態において50～95重量%の範囲で用いられ、好ましくは60～90重量%、更に好ましくは80～88重量%である。配合量が50重量%未満では十分な導電性が得られず、逆に95重量%を超える時は導電性粉末が十分バインドされず、得られる塗膜もろくなり、塗膜の耐久性が低下するとともにスクリーン印刷性も悪くなる。

本発明の導電性ペーストを製造するには、例えば、ポリビニルフェノール誘導体などの電子線硬化性バインダーを作業性を調整するため必要に応じて溶剤に溶かし、次いで導電性粉末を加え、こ

れをディスパーやボールミルや三本ロール等により十分均一に混練して導電性ペーストを調製する。

ここで用いることのできる溶剤としては、酢酸セロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール系、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系等の公知の溶剤が挙げられる。溶剤の配合量は混練機の種類、混練条件及び溶剤の種類によって異なってくる。混練終了後のペースト粘度がスクリーン印刷の行なえる範囲で溶剤量を調製することが好ましい。

また、電子線硬化タイプの化合物の減粘剤として、(メタ)アクリロイル基やビニル基を有するモノマー類を使用できる。その類としては、スチレン、ジビニルベンゼンなどの芳香族モノマー、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレ

ート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジエポキシ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジエポキシ(メタ)アクリレートなどのアクリレート類、アクリロニトリル及びその変性物などを挙げる事ができる。

本発明の導電性ペーストは基材に印刷、塗装し、必要に応じて常温で、あるいは低温短時間の加熱により、揮発性溶剤を除去した後、空气中または不活性ガス雰囲気中で電子線を照射することによって硬化される。電子線照射の条件としては、加速電圧 150~300kv、吸収線量 3~30Mrad の範囲にあることが望ましい。

本発明の導電性ペーストは電子線照射による硬化後、そのまま実用に供することが可能であるが、必要に応じて、短時間の加熱エージング処理を行なうことや、保護のための塗料などによって被覆することも可能である。

本発明の導電性ペーストを用いて、回路基板上に電磁波シールド層を設けた電磁波ノイズ対策用回路基板を作製する方法は、例えば金属張積層板よりエッチドフォル法によって形成させた導電回路に加熱硬化型又は紫外線硬化型の有機絶縁体をアースパターン部を除いて塗布して絶縁層を設け、絶縁体層上に本発明に係る導電性ペーストを用いて、スクリーン印刷によってアースパターンに接続するように絶縁体層上のほぼ全面に導電性ペーストを塗布し、これを電子線硬化させることにより、有効な電磁波シールド層を有した電磁波ノイズ対策用回路基板を作製することができる。この回路基板は静電シールド層としても有効に活用することができる。

さらに本発明の導電性ペーストを回路基板の配線用の導体として使用する方法は、従来と同様の方法が使用できる。塗布する絶縁基板は、ガラスエポキシ樹脂基板、紙、フェノール樹脂基板等公知の基板が使用できる。配線形成方法はスクリーン印刷、凹版印刷、スプレー又はハケ塗り等によ

り塗布する方法を用いることができる。

本発明において導電性塗膜とは、本発明の導電性ペーストを乾燥硬化させて得られる $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積固有抵抗を有する硬化体もしくは硬化塗膜を意味するものとする。

(作用)

本発明の電子線硬化性導電性ペーストは以下の特徴的作用を有する。

1) バインダー成分としてポリヒドロキシスチレンおよび/またはポリヒドロキシスチレン系誘導体を用いることによりバインダーと金属表面との親和性、反応性が優れるため、金属表面との密着性が向上する。また、上記の同じ理由により導電性粉末の分散性が良くなり初期導電性が向上する。

2) 1) の理由により回路基板上に塗布した場合、アースパターン部の銅箔に対する密着力が向上する。

(実施例)

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を更

に詳細に説明するが、本発明に係る実施例にのみ限定されるものではない。実施例及び比較例において「部」とは「重量部」を意味する。

ペースト調製・印刷

第1表に示す導電性粉末、第2表に示す電子線硬化可能なヒドロキシスチレン系誘導体、及びその他の化合物、第3表に示す電子線非硬化型のヒドロキシスチレン系誘導体、第4表に示す添加剤を第5表に示す組成となるようにディスパーや三本ロールにより十分均一に混練して導電性ペーストを調製する。得られた各導電性ペーストを用いて180～250メッシュのテトラロン製スクリーンを装着したスクリーン印刷機によって、予め有機絶縁層（太陽インキ社製 MF100S、TS-17（紫外線硬化型）が40～50μmの厚さに印刷・硬化されたガラス・エポキシ樹脂基板（CEM-3）上に幅2mm、全長36cmのパターンを印刷した。170℃×1分間遠赤外線乾燥機で乾燥後、電子線照射装置（日新ハイボルトージ300KV低エネルギー加速装置）を用い、N₂ガス雰囲気下で加速電圧250KV、吸

収線量10Mradの条件下で電子線を照射し、硬化塗膜とした。

上記の過程で得た導電回路について諸特性を調べた結果を第5表に示す。

導電性の測定

塗膜の導電性とは、電子線硬化された塗膜の体積固有抵抗をデジタルマルチメーター（アドバンテスト社製 R6551）を用いて2端子法により測定した値である。

なお、体積固有抵抗の算出式を（1）式に示す。

$$\text{体積固有抵抗}(\Omega \cdot \text{cm}) = \frac{R \times t \times W}{L} \quad (1)$$

R：電極間の抵抗値(Ω)

t：塗膜の厚さ(cm)

W：塗膜の幅(cm)

L：電極間の距離(cm)

初期密着性試験

銅箔及び有機絶縁層（太陽インキ社製 MF-100S、TS-17）上に本発明の導電性ペーストを20～30μmの厚さにスクリーン印刷し、硬化後、JIS K 5400

(1979)の蒸盤目試験方法に準じて、塗膜上に互いに直交する縦横11本ずつの平行線を1mmの間隔で引いて、1cm中に100個のます目ができるように蒸盤目状の切り傷を付け、その上からセロハンテープで塗膜を引き剥がした時に銅箔や有機絶縁層上に残る塗膜の蒸盤目個数を求めた。判定基準は次の通りである。

A： 100/100

B： 90/100以上～100/100 未満

C： 50/100以上～90/100未満

D： 0/100 以上～10/100未満

加湿およびはんだ試験後の密着性

60℃、95%相対湿度の環境下で100時間の放置試験を行った後、有機酸系のフラックスをはけで塗布し、次いで260℃の溶融はんだ槽に10秒間浸漬を行った。テスト基板を室温に戻した後、前記の方法で密着性試験を行った。判定基準も上記と同じである。

比較例

第5表に示す組成の電子線硬化性の導電性ペー

ストを調製し、実施例と同様に基板に導体を形成した後、塗膜の体積固有抵抗を測定し、初期密着性、加湿およびはんだ試験後の密着性を調べた。結果を第5表に併せて示す。

（以下余白）

第 1 表

記号	種 類	形 態	平均粒径 (μm)
Cu-6 *	銅粉末	樹枝状	6.0
Ag	銀粉末	球 状	1.5
Pb/Sn	半田粉末	球 状	3.0
Ni	ニッケル粉末	フレーク状	3.0

* 有機系表面処理銅粉

〔以下余白〕

第 2 表

No	E B 硬化可能なポリヒドロキシステレン誘導体	分子量
1	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}} \right]_n$	$\bar{M}_w = 2300$
2	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2}{\text{CH}} \right]_n$	
3	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}} \right]_n$	$\bar{M}_w = 2000$
4	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}} \right]_n$ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)_m$	
5	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n - \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2}{\text{CH}} \right]_m$	

第 2 表 (続き)

No	E B 硬化可能なポリヒドロキシステレン誘導体	分子量
6	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n - \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}} \right]_m$	$\bar{M}_w = 3500$
その他の E B 硬化可能な化合物		
7	ポリエステルポリアクリレート $\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n\text{COCH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CHCO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n\text{COCH}=\text{CH}_2$	
8	テトラメチロールメタンテトラアクリレート $\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$	
9	ビスフェノール A エポキシレジン $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$	

第 2 表 (続き)

	比較例の化合物	分子量
10	エポキシアクリレート (SP-4010、昭和高分子社製)	
11	エポキシアクリレート (ホトコー3016、サンノブコ社製)	

〔以下余白〕

第 3 表

No	EB非硬化型ヒドロキシスチレン系誘導体	分子量
a	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}} \right]_n$	$\overline{M}_w = 2000$ $\overline{M}_n = 1200$
b	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}(\text{Br}) \right]_n$	$\overline{M}_w = 5800$ $\overline{M}_n = 3000$
c	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}(\text{SO}_3\text{H}) \right]_n$	$\overline{M}_w = 2000$
d	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}(\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2) \right]_n$	$\overline{M}_w = 4000$
e	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}} \right]_n$	$\overline{M}_w = 4200$
f	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}(\text{CH}_2 - \text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2) \right]_n$	$\overline{M}_w = 4070$

(以下余白)

第 3 表 (続き)

No	EB非硬化型ヒドロキシスチレン系誘導体	分子量
g	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\underset{ }{\text{CH}}} \right)_n \right]$	$\overline{M}_w = 11000$
h	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \left(\text{CH} - \underset{\text{O}=\text{C}}{\underset{ }{\text{N}}} - \text{CH} \right)_n \right]$	$\overline{M}_w = 14500$
i	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}} \right)_n \right]$	$\overline{M}_w = 4200$

(以下余白)

第 4 表

No	添 加 剤
a	オレイン酸
b	リノール酸
c	オレイン酸メチルエステルカテコール付加物
d	パルミチルアミン
e	$\text{CH}_2 = \underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{P}}} - \text{OH}$ モノ(メタクリロイルオキシメチル)アシッドホスフェイト
f	ピロガロール
g	ジメチルアミノエチルメタクリレート

(以下余白)

第 5 表

No		導電性ペースト組成物							体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	初期密着性		加圧 + はんだ試験後の密着性	
		導電性粉末		バインダー				系加剤		銅箔	絶縁層		
				PHS誘導体 (A)	その他のEB硬化型有機化合物(B)	(A+B)	$\frac{A}{A+B} \times 100$						
		配 号	配合量 (部)					No					No
実施例	1	Cu-6	75	1	-	22	100	a	2+1	3.0×10^{-3}	A	A	A
	2	Cu-6	80	1	-	17	100	b+e	2+1	9.0×10^{-4}	A	A	A
	3	Cu-6, Pb/Sn	82, 3	1	-	12	100	c+d+e	1+1+1	4.5×10^{-4}	A	A	A
	4	Cu-6	83	2	-	14	100	a+e	2+1	6.5×10^{-4}	A	A	A
	5	Cu-6	83	3	-	14	100	a+e	2+1	4.0×10^{-4}	A	A	A
	6	Cu-6	83	4	-	14	100	d	3	5.2×10^{-4}	A	A	A
	7	Cu-6	83	5	-	14	100	a+e	2+1	3.8×10^{-4}	A	A	A
	8	Cu-6	83	6+d(9:1)	-	14	100	a+e	2+1	8.0×10^{-4}	A	A	A
	9	Cu-6	83	1	7	15	5	d	2	7.5×10^{-4}	A	A	A
	10	Cu-6	83	1	8	15	5	a	2	7.8×10^{-4}	A	A	A
	11	Cu-6	83	7	-	15	100	b	2	9.1×10^{-4}	A	A	A
	12	Cu-6	83	8	-	15	100	b	2	1.0×10^{-3}	A	A	A
	13	Cu-6	83	9	-	15	100	b	2	8.5×10^{-4}	A	A	A

PHS : ポリヒドロキシステレン

第 5 表 (続き)

No		導電性ペースト組成物							体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	初期密着性		加温 + はんだ試験 後の密着性	
		導電性粉末		バインダー				添加剤		銅箔	絶縁層		
				PHS 誘導体 (A)	その他のEB 硬化型有機 化合物(B)	(A+B)	$\frac{A}{A+B} \times 100$						
		記 号	配合量 (部)					No					No
実 施 例	14	Cu-6	83	a	1	15	4	a	2	8.3×10^{-4}	A	A	A
	15	Cu-6	83	b+i(1:4)	1	15	4	b	2	8.7×10^{-4}	A	A	A
	16	Cu-6	83	d	1	15	10	c	2	7.7×10^{-4}	A	A	A
	17	Cu-6	83	a	2	15	4	d	2	6.5×10^{-4}	A	A	A
	18	Cu-6	83	h	2	15	20	e	2	8.2×10^{-4}	A	A	A
	19	Cu-6	83	e	2	15	4	e	2	6.9×10^{-4}	A	A	A
	20	Cu-6	83	a+f(4:1)	3	15	4	e	2	2.1×10^{-3}	A	A	A
	21	Cu-6	83	c	3	15	4	e	2	1.1×10^{-3}	A	A	A
	22	Cu-6	83	g	3	15	4	e	2	1.5×10^{-3}	A	A	A
	23	Ag	80	a	1	18	4	e	2	2.1×10^{-4}	A	A	A
	24	Ni	80	a	1	18	4	e	2	7.0×10^{-3}	A	A	A

PHS : ポリヒドロキシステレン

第 5 表 (続き)

No		導電性ペースト組成物							体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	初期密着性		加温 + はんだ試験後の密着性	
		導電性粉末		バインダー				添加剤		銅箔	絶縁層		
				PHS 誘導体 (A)	その他のEB 硬化型有機化合物(B)	(A+B)	$\frac{A}{A+B} \times 100$						
		記 号	配合量 (部)					No					No
比較例	25	Cu-6	50	1	—	48	100	e	2	∞	A	A	A
	26	Cu-6	95	1	—	5	0	—	—	100	C	B	D
	27	Cu-6	83	—	1	17	0	—	—	7.0×10^{-4}	C	B	D
	28	Ag	80	—	10	16	0	f	4	4.2×10^{-4}	C	B	D
	29	Ag	80	—	11	18	0	g	2	2.5×10^{-4}	C	B	D
	30	Ni	80	—	10	16	0	g	4	9.0×10^{-4}	C	B	D

PHS : ポリヒドロキシスチレン

第5表は、本発明に係る電子線硬化型導電性ペーストおよび導電性塗膜の各種特性を比較例として示したものである。

本発明品No 1～24の導電性ペーストはそれぞれ優れた導電性と密着性を示している。

本発明のポリヒドロキシスチレン誘導体を含まない導電性ペースト（比較例No 27～30）は、とくに密着力の不足が顕著であることがわかる。

以上本発明の導電性ペーストを用いれば電子線硬化特有の密着性の低下が抑制でき、かつ優れた導電性をもったペーストの生産が可能である。これにより、電子線硬化型ペーストの経済性を十分に生かすことが可能となった。

（発明の効果）

本発明の電子線硬化型導電性ペーストはポリヒドロキシスチレン誘導体をバインダーに用いたところに大きな特徴を有している。本発明によると、ポリヒドロキシスチレン誘導体を用いることにより金属表面との親和性、反応性を制御して銅箔表面や絶縁層との密着性を大幅に改善することが可

能である。また同じ理由で導電性粉末の分散性が改良され、優れた初期導電性の発現が可能である。

従って、例えば本発明による導電性銅ペーストを用いれば、従来の銅ペーストの大きな欠点とされていた基材との密着性の大幅な改善を図ることが可能である。この新規な電子線硬化型銅ペーストを利用すれば、回路基板上に極めて信頼性が高く、かつ効果の大きい電磁波シールド層を容易にそしてきわめて経済的に形成することができる。同様に、回路基板の配線用の導体として用いた場合においても、信頼性の高い配線を形成することが可能である。また、電子機器部品、回路部品の電極などにも有効に使用できる。これらの効果は産業上極めて大きいものである。

特許出願人 花王株式会社
代理人 弁理士 細田芳徳（ほか1名）

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
// C 08 F 220/28	MML	7242-4 J
222/02	MCQ	7242-4 J
222/40	MNE	7242-4 J